Ueber

# Additionsproducte des Hexamethylenamins.

---

**Inaugural-Dissertation**

zur

Erlangung der philosophischen Doctorwürde

an der

Friedrich-Alexanders-Universität zu Erlangen

von

**H. Moschatos**

aus Göttingen.

---

Göttingen 1892.

Druck der Dieterichschen Univ.-Buchdruckerei.

(W. Fr. Kaestner.)

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41535708_0101

Seinem lieben Onkel

**Dr. Johann Moschatos**

in Alexandria

gewidmet

vom

Verfasser.

Die vorliegende Arbeit, welche ich einer hohen philosophischen Fakultät zu Erlangen vorzulegen die Ehre habe, wurde auf Veranlassung des Herrn Professor Tollens in Göttingen unternommen.

Wenn ich mir erlaube, an dieser Stelle meinem hochverehrten Lehrer, Herrn Professor Tollens für die freundliche Unterstützung, welche er mir bei meiner Arbeit zu Teil werden liess, meinen herzlichsten Dank auszusprechen, so genüge ich damit nur einer angenehmen Pflicht. Auch Herrn Dr. Schmöger bin ich für das Interesse, welches er meinen Arbeiten schenkte, sehr verbunden.

Ein interessanter und die Chemiker in den letzten Jahren viel beschäftigender Körper ist ohne Zweifel das Hexamethylenamin. Wenn diese Base in den ersten Jahren nach ihrer Auffindung eine ausführliche Untersuchung und Bearbeitung nicht erfahren hat, so ist dies wahrscheinlich dem Umstande zuzuschreiben, dass es bei früheren Darstellungen nicht gelungen ist, eine ergiebige Ausbeute zu erzielen, obgleich die von Butlerow angegebene und unten beschriebene Methode bei Anwendung einiger Sorgfalt stets einen reichen Ertrag des Präparates liefert. Ich habe es deshalb, da das Hexamethylenamin jetzt in grösserer Menge leicht zu erhalten ist, für eine lohnende Arbeit gehalten, das Verhalten dieses Körpers gegen eine Anzahl unorganischer und organischer Körper zu untersuchen, und besonders seine Fähigkeit, mit andern Stoffen Additionsproducte zu liefern, näher zu prüfen.

Das Hexamethylenamin ist im Jahre 1860 von Butlerow[1]) in Kasan aufgefunden. Er hat es erhalten beim Ueberleiten von trocknem Ammoniakgas über Oxymethylen, das bekanntlich durch Zusammentritt mehrerer, nach Butlerow zweier, nach Tollens und Mayer wahrscheinlich dreier, nach Pratesi vielleicht von einer noch grösseren Anzahl Moleküle Formaldehyd entsteht. Hexamethylenamin ist eine Base, die sich leicht in Wasser und in kochendem

1) Annalen der Chemie und Pharmacie, 115, S. 232.

Alkohol löst, dagegen in kaltem Alkohol schwer und fast unlöslich in Aether ist. Nach dem Erkalten krystallisirt sie aus Alkohol in reinem Zustande aus, in farblosen, durchsichtigen, stark glänzenden Rhomboedern oder Prismen, welche sechsseitige Formen zeigen. In geringen Mengen lässt sich das Hexamethylenamin durch Erhitzen sublimiren, ebenso im Vacuum, grössere Quantitäten zersetzen sich jedoch beim Erhitzen unter gewöhnlichem Druck unter tief brauner Färbung. Bei gewöhnlicher Temperatur zeigt das Hexamethylenamin in reinem Zustande keinen besondern Geruch, beim trocknen Erhitzen jedoch nimmt man einen widerwärtigen, an Fische oder Krebse erinnernden Geruch wahr, eine Eigenschaft, welche auch sämmtliche von mir aufgefundenen Derivate dieser Base beim trocknen Erhitzen im Reagenglase zeigen.

Bestätigt ist die Entdeckung Butlerows im Jahre 1869 von Hofmann [1]) in Berlin. Um sich zu überzeugen, ob er das von Butlerow beschriebene Dioxymethylen vor sich habe, dampfte er das durch Oxydation des Methylalcohols erhaltene Product mit Ammoniak im Vacuum ein und erhielt dabei das von Butlerow aufgefundene Hexamethylenamin, welches die schon beschriebenen Eigenschaften besass.

Ebenso berichtet Tollens [2]) in seiner Abhandlung über Oxymethylenamin und Formaldehyd, dass er aus mit Ammoniak vermischtem und verdampftem Rohformaldehyd schön krystallisirtes Hexamethylenamin erhalten hat, und bekannt ist, dass man das Hexamethylenamin mit grösster Leichtigkeit durch Verdampfen jeder mit Ammoniak oder kohlensaurem Ammonium vermischten

---

1) Deutsche chemische Gesellschaft, 1869, S. 153 u. 154.

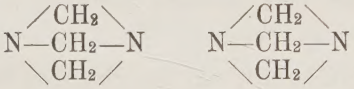
2) Landwirtschaftliche Versuchs-Stationen, B. 29, 1883, S. 364.

Formaldehydlösung, sei es bei gewöhnlicher Temperatur, sei es im Wasserbade erhält. Legler[1]) hat den Methylaldehyd quantitativ bestimmt, indem er denselben durch die zur Ueberführung in Hexamethylenamin verbrauchten Mengen Ammoniak durch Titration mass, ebenso wurde das aus Methylaldehyd und Ammoniak durch Verdampfen hergestellte Hexamethylenamin durch eine Gewichtsanalyse bestimmt. Auch bei andern Reactionen hat Legler[2]) Hexamethylenamin erhalten, so bei der Darstellung von Hexaoxymethylendiamin und beim Behandeln der von ihm aufgefundenen Aethersäure mit Ammoniak, wobei erstere in Methylaldehyd zerfällt, welcher sich polymerisirt und mit dem Ammoniak Hexamethylenamin bildet. Wohl[3]) giebt an, eine grössere Menge Hexamethylenamin beim Behandeln von Methylal mit concentrirter Schwefelsäure erhalten zu haben, welches eine lose Verbindung von Formaldehyd und Schwefelsäure liefert. Der Methyl- oder Formaldehyd wurde nach geeigneter Trennung von unzersetztem Methylal und von Schwefelsäure nach Butlerow's Methode in Hexamethylenamin übergeführt. Die sonstigen in der Litteratur erwähnten Darstellungen von Hexamethylenamin beruhen gleichfalls auf der Methode von Butlerow, so die von Pratesi[4]), Horton[5]), Griess und Harrow[6]), nur Romeny[7]) giebt an, Hexamethylenamin unter den Produkten, die bei trockner Destillation von Triaethylamin entstehen, erhalten zu haben.

---

1) Deutsche chemische Gesellschaft, 1883, S. 1333.
2) Deutsche chemische Gesellschaft, 1885, S. 3349.
3) Deutsche chemische Gesellschaft, 1886, S. 1840.
4) Gazzetta chimica XIII, S. 437.
5) Deutsche chemische Gesellschaft, 1888, S. 2000.
6) Deutsche chemische Gesellschaft, 1888, S. 2737.
7) Deutsche chemische Gesellschaft, 1886, S. 1840.

Die über die Konstitution des Hexamethylenamins angestellten Untersuchungen haben ein endgültiges und entscheidendes Resultat bis jetzt noch nicht geliefert. Die von Butlerow[1]), Pratesi[2]) und andern Forschern ausgeführten Analysen hatten für das Hexamethylenamin zwar die Formel $C_6H_{12}N_4$ ergeben, es schien aber zweifelhaft, ob man nach dieser Formel das Hexamethylenamin als aus einem Molekül bestehend ansehen sollte, in welchem sich die Methylengruppen nach Art des Benzols ringförmig an einander reihen, bei welcher Annahme die Stellung und die Wertigkeit der Stickstoffatome aber fraglich bleiben, oder ob man eine Addition zweier Halbmoleküle von der Zusammensetzung



vor sich habe. Die Berechtigung dieser letzten Annahme scheint jedoch nach den von Tollens und Mayer[3]) angestellten Versuchen zweifelhaft, indem die nach Raoult's Gefriermethode angestellten Molekulargewichtsbestimmungen Grössen ergeben haben, welche zwischen den für $C_3H_6N_2$ (70) und $C_6H_{12}N_4$ (140) berechneten Zahlen und zwar näher an 140 als an 70 liegen. Die Salze des Hexamethylenamins mit Chlorwasserstoff, sowie der Platinniederschlag des letztern sprechen mehr für die Formel $C_6H_{12}N_4$ als für die halbierte Formel.

Von den Derivaten des Hexamethylenamins sind zuerst das eben erwähnte salzsaure Salz und das Platindoppel-

---

1) Annalen der Chemie und Pharmacie, 115, S. 232.

2) Gazetta chimiça XIII, S. 457.

3) Deutsche chemische Gesellschaft, 1888, S. 1570.

salz gleichfalls von Butlerow[1]) aufgefunden. Ersteres entsprach der Formel $C_6H_{12}N_4HCl$ und wurde auf Zusatz einiger Tropfen wässeriger Salzsäure zu einer alcoholischen Lösung von Hexamethylenamin erhalten. Das Platindoppelsalz wurde aus der Lösung des salzsauren Salzes als eine leicht zersetzliche orangefarbene Verbindung gefällt, deren Formel aber erst von Tollens durch wiederholte Analyse als $(C_6H_{12}N_4)_4HClPtCl4 + 4H_2O$ festgestellt wurde. In den letzteren Jahren ist weiter mit Erfolg über das Hexamethylenamin und seine Derivate gearbeitet worden. Pratesi[2]) hat das von Butlerow ebenfalls schon aufgefundene Silbersalz näher beschrieben und für dasselbe die Formel $2C_6H_{12}N_43AgNO_3$ gefunden. Der schon von Tollens in Angriff genommene Versuch, durch Einwirken von Methyljodid das Hexamethylenaminmethyljodid herzustellen, welcher aber wegen zu hohen Erhitzens das erwünschte Resultat nicht ergeben hatte, ist mit Erfolg von Wohl[3]) durchgeführt. Die Analyse ergab für dasselbe die Formel $C_6H_{12}N_4CH_3J$. Mit Chlorsilber wurde das Jodür in die nicht so beständige salzsaure Verbindung umgewandelt, und aus der Lösung der letzteren das wasserfreie beständige Platinsalz von der Formel $(C_6H_{12}N_4CH_3)_2PtCl_6$ gefällt. Ebenso erhielt Wohl das Hexamethylenaminaethyljodid nach kurzem Digeriren aus den Mischungen von Hexamethylenamin und Jodaethyl, ferner das Dihexamethylenaminmethylenjodid aus einer Lösung der Mischungen der Bestandteile in Chloroform, die Analysen ergaben für ersteres die Zusammsetzung $C_6H_{12}N_4C_2H_5J$, für letzteres $(C_6H_{12}N_4)_2CH_2J_2$.

---

1) Annalen der Chemie und Pharmacie, 115, S. 233.

2) Gazetta chimica XIII, 437.

3) Deutsche chemische Gesellschaft, 1886, S. 1840.

Ueber einfache Brom- und Jodverbindungen haben Legler[1]) und Horton[2]) gearbeitet. Mit Bromwasser erhielt Legler die orangegelbe Abscheidung eines Körpers, welcher die einem Dibromid entsprechende Menge Brom enthielt, $C_6H_{12}N_4Br_2$. Diese Reaction ist eine äusserst scharfe und kann zum Nachweis geringer Mengen Hexamethylenamins dienen. Horton stellte im agrikulturchemischen Laboratorium in Göttingen das Tetrabomür her $C_6H_{12}N_4Br_4$, aus welchem durch Stehen an der trocknen Luft oder über Kalilauge das Dibromür Legler's gewonnen wurde. Analog den Bromverbindungen sind von Horton Jodverbindungen von der Zusammensetzung $C_6H_{12}N_4J_2$ und $C_6H_{12}N_4J_4$ aufgefunden. Versuche, in gleicher Weise Chlorverbindungen herzustellen, ergaben kein Resultat. Versuche, welche von Griess und Harrow[3]), ferner von F. Mayer[4]) fast gleichzeitig mit salpetriger Säure auf Hexamethylenamin gemacht wurden, haben weitere Resultate ergeben. Griess und Harrow erhielten einen Körper von der Zusammensetzung $C_5H_{10}(NO_2)_2N_4$, den sie Dinitrosopentamethylentetramin nannten, Mayer fand neben diesem Körper noch ein Trimethylentrinitrosoamin $C_3H_6N_6O_3$, welcher sich beim Einwirken von salpetriger Säure im Ueberschuss auf das Hexamethylenamin ausschied, das Dinitrosopentamethylentetramin entstand, wenn ein Ueberschuss der Säure vermieden wurde. Auch vor kurzem sind Versuche von Hartung[5]) in Leipzig mit salpetriger Säure auf Hexamethylenamin in Eisessiglösung gemacht worden. Der

---

1) Deutsche chemische Gesellschaft, 1885, S. 3349 u. 3350.
2) Deutsche chemische Gesellschaft, 1888, S. 2000.
3) Deutsche chemische Gesellschaft, 1888, S. 2737.
4) Deutsche chemische Gesellschaft, 1888, S. 2883.
5) Journal für praktische Chemie, Bd. 43, S. 597.

Körper, der sich dabei ausgeschieden, soll nicht einheitlicher Natur sein und ist vielleicht ein Gemisch der beiden von Mayer aufgefundenen Substanzen. Durch Einwirken von Acetessigäther auf Hexamethylenamin bei Gegenwart von Chlorzink haben Griess und Harrow [1]) Lutidincarbonsäureäther und Hydrolutidincarbonsäureäther erhalten, die in geeigneter Weise von einander getrennt und dann einzeln wieder gewonnen wurden. Die übrigen erst kürzlich veröffentlichten Versuche Hartungs [2]) begnüge ich mich, da dieselben noch zu keinem definitiven Abschluss gekommen sind, zu erwähnen.

In meiner Arbeit habe ich gesucht, die Molekulargrösse des Hexamethylenamins, wenn möglich noch näher zu ermitteln und ferner weitere Derivate desselben aufzufinden.

## I.

## Gefrierversuche mit Hexamethylenamin.

Die Versuche zur Ermittelung der Molekulargrösse des Hexamethylenamins nach Raoult's Methode habe ich unter Beihülfe von Professor Tollens mit dem von Tollens und Mayer benutzten Apparate ausgeführt. Derselbe besteht aus einem runden Cylinder, in den die zu bestimmenden Lösungen hineingegossen waren, und der in eine an einem Stativ befindliche Klammer eingespannt war. Der Cylinder war mit einem dreifach durchbohrten Gummikork versehen, in dessen Oeffnungen ein in $0{,}10^{0}$ eingeteiltes Thermometer, ferner ein unten zu einem Haken gekrümmter, als Rührer dienender Glasstab und

1) Deutsche chemische Gesellschaft, 1888, S. 2740.

2) Journal für praktische Chemie, Bd. 43, S. 597.

eine kurze Glasröhre, die das Einführen einer Pipette gestattete, angebracht waren. Mit seinem untern Teil befand sich der Cylinder in einer Kältemischung, die ungefähr auf einer Temperatur von $-6^0$ gehalten wurde, und welche die in dem Cylinder befindliche Flüssigkeit umschloss. Der als Rührer dienende Glasstab war durch eine aus Kork bestehende Rolle mit einer Turbine verbunden, die durch die Wasserleitung in Gang gesetzt wurde. Sobald die Flüssigkeit bis auf etwa 1 Grad unterhalb ihres Gefrierpunktes abgekühlt war, wurde mit der Pipette eine Spur von Eis durch die kurze Glasröhre eingeführt, worauf die Lösung plötzlich Eis abschied, das Thermometer sofort stieg und einen festen Stand annahm. Zuerst und zuletzt wurden einige Versuche mit reinem Wasser ausgeführt, um dessen Gefrierpunkt an dem benutzten Thermometer zu ermitteln, und dazwischen wurden die Hexamethylenlösungen untersucht. Zu diesem Zwecke wurden 50 cc Wasser eingefüllt, eine gewisse Menge Hexamethylenamin hineingebracht, der Gefrierpunkt bestimmt, etwas mehr Hexamethylenamin hineingebracht, der jetzt niedriger liegende Punkt wieder bestimmt und dieses noch einmal wiederholt. Auf diese Weise wurden die folgenden Zahlen erhalten, welche auf übliche Weise zusammengestellt und berechnet sich in der Tabelle I befinden.

Tabelle I.

| Hexamethylenamin | Wasser | Hexamethylenamin auf 100 g Wasser | Gefrierpunktserniedrigung | Erniedrigung für 1 g Substanz in 100 g $H_2O$ | Molekulargewicht gefunden 19/A | Molekulargewicht berechnet für $C_3H_6N_2$ | Molekulargewicht berechnet für $C_6H_{12}N_4$ |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| a) 0,4896 | 50 | 0,9792 | 0,176<br>0,156<br>0,126<br>0,156 } 0,153° | $\frac{0,154}{0,9792} = 0,157°$ | 121 | 70 | 140 |
| b) 1,0649 | 50 | 2,1298 | 0,326<br>0,336<br>0,336 } 0,332° | $\frac{0,332}{2,1298} = 0,156°$ | 121 | | |
| c) 1,6216 | 50 | 3,2432 | 0,486<br>0,486<br>0,486 } 0,486° | $\frac{0,486}{3,2432} = 0,149°$ | 127 | | |
| d) 2,5781 | 50 | 5,1562 | 0,776<br>0,786<br>0,786 } 0,782° | $\frac{0,782}{5,1562} = 0,151°$ | 125 | | |

Die Versuche von F. Mayer und Tollens [1]) hatten folgendes Resultat ergeben:

Tabelle II.

| Hexamethylenamin | Wasser | Gefrierpunktserniedrigung | Erniedrigung für 1 g Substanz und 100 g Wasser | 19/A | Molekulargewicht für $C_3H_6N_2$ | Molekulargewicht für $C_6H_{12}N_4$ |
|---|---|---|---|---|---|---|
| a) 10 g | 80 | 2,12<br>2,10<br>2,10 } 2,107° | $\frac{2,107}{12,5} = 0,169°$ | 112 | 70 | 140 |
| b) 8,74 g | 80 | 1,79<br>1,77<br>1,77 } 1,777° | $\frac{1,777}{10,925} = 0,163°$ | 117 | | |

1) Deutsche chemische Gesellschaft, 1888, S. 1570.

Die von Tollens und Mayer mit der Zahl 19 gefundenen Molekulargewichte der etwa 8 und 10%igen Lösungen schwanken zwischen 112 und 117, differiren also mit der nach der Formel berechneten Molekulargrösse des Hexamethylenamins um 28 und 23. Die von Tollens und mir mit 1, 2, 3 und 5%igen Lösungen angestellten Versuche differiren nur um 19, 15 und 13 und kommen der Zahl 140 bedeutend näher. Es ist also kaum zweifelhaft, dass nach den Resultaten der Gefriermethode die Formel für das Hexamethylenamin nicht $(C_3H_6N_2)_2$ sondern $C_6H_{12}N_4$ ist. — Ich habe weiter das Verhalten des Hexamethylenamins besonders gegen 3 Arten von Körpergruppen untersucht und zwar:

1. Sein Verhalten gegen einige Metallsalze.
2. gegen einige unorganische und organische Säuren.
3. gegen einfache und substituirte Phenole.

## II.

### Verhalten des Hexamethylenamins gegen Metallsalze.

Ich hatte die Beobachtung gemacht, dass concentrierte Lösungen von Hexamethylenamin gemischt mit concentrierten Lösungen von Kupfervitriol, Bleinitrat, Zinksulfat, salpetersaurem Quecksilberoxyd und Goldchlorid bei gewöhnlicher Temperatur im Reagenglase characteristische Niederschläge gaben. Aus einer concentrirten Lösung von Nickelsulfat resp. Cobaltnitrat schieden sich erst nach längerem Erwärmen aus den grünlich resp. röthlich gefärbten Flüssigkeiten gleichfalls grünliche und röthliche Flöckchen in geringer Menge aus. Als eine concentrirte Lösung von Kadmiumsalz mit concentrirter Lösung von Hexamethylenamin gemischt wurde, fand keine Reaction statt, ebenso gelang es nicht, in einer mit phosphorsaurem

Natrium gemischten Lösung von Magnesiumsalz durch Hexamethylenamin eine Fällung hervorzubringen.

Die Niederschläge, welche sich bei gewöhnlicher Temperatur gebildet hatten, liessen schon äusserlich einen Unterschied wahrnehmen. Während die Abscheidungen, welche mit Kupfervitriol, Blei- und Zinksalz erhalten waren, sich pulverförmig zu Boden setzten und ein körniges Aussehen zeigten, indem oberhalb des Niederschlages noch eine Schicht von Flüssigkeit zu bemerken war, ballten sich die Niederschläge, die mit Quecksilberoxydnitrat und Goldchlorid entstanden waren, ungleich voluminöser zu einer festen Masse zusammen, oberhalb welcher sich nur wenig Flüssigkeit ansammelte.

In der That war der Unterschied, der sich schon äusserlich zeigte, ein gerechtfertigter, denn die Fällungen, welche mit Kupfer, Blei und Zinksalz erhalten waren, bestanden nur aus basischen Metallsalzen ohne Hexamethylenamin, während das Quecksilberoxydnitratsalz und ebenso das Goldsalz Hexamethylenamin enthielten, eine Thatsache, die von Tollens[1]) und mir schon in einer Notiz der Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft veröffentlicht worden ist.

### Basisches Kupfersalz gefällt durch Hexamethylenamin $8\,CuO\,2\,SO_3 + 7\,H_2O$[2]).

Ich nahm die Fällung des Kupfersalzes in doppelter Weise vor, indem ich das Salz aus der Hexamethylenlösung durch eine Lösung von Kupfervitriol und umgekehrt aus einer Kupfervitriollösung durch eine Lösung von Hexamethylenamin fällte.

1) Deutsche chemische Gesellschaft, 1891, S. 695.

2) Gmelin Kraut, Handbuch der anorganischen Chemie, 3. Band, S. 626.

Ich löste zu ersterem Versuche 5 g Hexamethylenamin in 20 g Wasser und etwa 7 g Kupfervitriol in 30 g Wasser. Die Lösungen wurden filtrirt, worauf ich langsam die Kupfervitriollösung in die Lösung des Hexamethylenamins unter Umrühren hineinträufeln liess. Es fiel sofort ein grünlicher Niederschlag, der sich schnell zu Boden setzte, die überstehende Flüssigkeit zeigte eine bläuliche Färbung. Darauf löste ich weitere 3 g Kupfervitriol in 10 g Wasser und prüfte, ob der Niederschlag durch Hinzufügen noch einiger Tropfen dieser Lösung an Volumen zunähme. Da dieses eintrat, liess ich, da stets eine Volumenvergrösserung stattfand, allmählig die ganze Lösung des Kupfervitriols abermals unter Umrühren zu dem schon vorhandenen Niederschlage hinzuträufeln. Als ich darauf weitere 2 g Kupfervitriol in 10 g Wasser löste und von dieser Lösung wieder einige Tropfen zugab, bemerkte ich eine Zunahme des Niederschlages nicht mehr. Es waren also 10 g Kupfervitriol auf 5 g Hexamethylenamin nötig gewesen, um das Salz zu fällen.

Der umgekehrt ausgeführte Versuch, die auf dieselbe Weise hergerichtete Kupferlösung durch Hexamethylenlösung zu fällen, ergab dasselbe Resultat, es wurden zur Fällung auf 10 g Kupfervitriol 5 g Hexamethylenamin gebraucht. Der Niederschlag wurde nach einiger Zeit auf dem Filter gesammelt und mit heissem Wasser gewaschen, bis die ablaufende Flüssigkeit weder mit Bromwasser Reaction auf Hexamethylenamin, noch mit Ammoniak auf Kupfersalz gab. Der bei 100 ° getrocknete und über Schwefelsäure aufbewahrte Niederschlag zeigte schon qualitativ, dass Hexamethylenamin in dem Niederschlage nicht enthalten war, da eine Probe des Salzes mit verdünnter Schwefelsäure gekocht, weder den stechenden Geruch nach Formaldehyd noch auf Zusatz einiger Tropfen Fuchsinschwefeliger

Säure, die zum Nachweis geringer Spuren von Aldehyd dient, die geringste Rotfärbung zeigte.

Eine Probe des Salzes auf dem Platinblech erhitzt, schwärzte sich allmählich und wurde in Kupferoxyd verwandelt, ohne eine Verbrennungserscheinung wahrnehmen zu lassen. Es war also keine organische Substanz in dem Niederschlage.

Zur Analyse löste ich die Substanz in verdünnter Salzsäure, fällte das Kupfer durch Natronlauge in geringem Ueberschuss nach Zusatz an Wasser und bestimmte es als Cu O. Die Schwefelsäure wurde durch Chlorbaryum gefällt.

Zur Bestimmung des Wassers wurde eine Verbrennung mit Kupferoxyd ausgeführt.

Die Analysen gaben folgende Werte:

I. 0,2170 g Kupfersalz gaben 0,1486 g Cu O.

II. 0,3250 g Kupfersalz gaben 0,2230 g Cu O.

III. 0,3206 g Kupfersalz gaben 0,1629 g Ba.SO 4 entsprechend 0,05602 g SO 3.

IV. 0,2950 g Kupfersalz gaben 0,1552 g Ba SO 4 entsprechend 0,05339 g $SO_3$.

V. Die Elementaranalyse ergab:

0,5560 g Kupfersalz gaben 0,0802 g $H_2O$.

Das Salz [1]) stimmt demnach annähernd auf die Formel

$$8\,Cu\,O_2\,SO_3 + 7\,H_2O.$$

| Berechnet | |
|---|---|
| 8 Cu O | 68,95 % |
| 2 $SO_3$ | 17,36 „ |
| 7 $H_2O$ | 13,69 „ |

1) Gmelin Kraut, Handbuch der anorganischen Chemie, 3 Bd., S. 626.

| Gefunden | | | | |
|---|---|---|---|---|
| I. | II. | III. | IV. | V. |
| 68,47 % | 68,61 % | — | — | — |
| — | — | 17,47 % | 18,07 % | — |
| — | — | — | — | 14,42 % |

Basisches Bleisalz gefällt durch Hexamethylenamin. $2PbON_2O_5 + H_2O$[1]).

Die Fällung des Bleisalzes wurde analog der des Kupfersalzes vorgenommen. Ich löste 5 g Bleinitrat in 10 g Wasser, ebenso 5 g Hexamethylenamin in 5 g Wasser. Die Lösungen wurden filtrirt und das Salz zunächst aus der Hexamethylenlösung durch die Lösung des Bleinitrats gefällt.

Um das Salz vollständig niederzuschlagen, waren 10 g Bleinitrat auf 5 g Hexamethylenamin nötig. Bei der umgekehrten Fällung des Salzes aus Bleinitratlösung durch Hexamethylen wurden dieselben Mengen von Bleisalz und der Base verbraucht. Der mit Wasser gut ausgewaschene und getrocknete Niederschlag zeigte gleichfalls keine Reaction auf organische Substanz. Beim Erhitzen im trockenen Reagensglase entwichen starke stickstoffhaltige Dämpfe, während Bleioxyd unverändert zurückblieb. Zur Analyse wurde der Wassergehalt durch Erhitzen im Trockenschrank auf 200° bestimmt. Salpetersäure wurde durch starkes Glühen vertrieben und aus der Differenz mit dem zurückgebliebenen Bleioxyd, das constantes Gewicht zeigte, bestimmt.

Die Analysen ergaben:

---

1) Gmelin Kraut, Handbuch der anorganischen Chemie, Bd. 3, S. 260.

I. 0,7200 g Bleisalz verloren bei 100° nichts,
bis 150° 0,0225 g Wasser
„ 200° 0,0014 g „
beim Glühen 0,1373 g Salpetersäure und liessen 0,5588 g Bleioxyd.

II. 0,7826 g Bleisalz verloren bei 100° nichts,
bis 150° 0,0206 g Wasser
„ 200° 0,0044 g „
beim Glühen 0,1503 g Salpetersäure und liessen 0,6073 g Bleioxyd.

Diese Zahlen stimmen auf die Formel

$$2\,PbO\,.\,N_2O_5 + H_2O$$ [1])

| Berechnet | | Gefunden | |
|---|---|---|---|
| | | I. | II. |
| $2PbO$ | 77,97 % | 77,61 % | 77,69 % |
| $N_2O_5$ | 18,88 „ | 19,07 „ | 19,20 „ |
| $H_2O$ | 3,15 „ | 3,32 „ | 3,19 „ |

Quecksilberoxydnitratsalz des Hexamethylenamins $4(C_6H_{12}N_4)\,3\,HgNO_3OH + 10\,H_2O$.

Zur Gewinnung des Quecksilberoxydnitratsalzes des Hexamethylenamins bereitete ich mir eine Lösung von salpetersaurem Quecksilberoxyd, indem ich 30 g Quecksilber in 70 g Salpetersäure von 1,4 specifischem Gewicht löste, verdampfte und mit Wasser bis zum specifischen Gewichte 1,1 verdünnte. Diese Lösung, welche auch zur Fällung des Harnstoffes nach Liebig benutzt wird, giebt mit Hexamethylenaminlösung sofort einen weissen Niederschlag.

---

1) Gmelin Kraut, Handbuch der anorganischen Chemie, Bd. 3 S. 260.

Zur Fällung des Salzes löste ich 2 g Hexamethylenamin in 50 g Wasser und gab aus einer Bürette von der wie oben bereiteten Quecksilberlösung unter Umschütteln einige Kubikcentimeter hinzu. Der sich anfangs bildende Niederschlag war kein bleibender. Nach Hinzufügen von etwa 10 cc der Quecksilberlösung trübte sich die Flüssigkeit dauernd, und nach Zusatz von weiteren 4 cc wurde ein bleibender Niederschlag gefällt. Nach Verbrauch von etwa 30 cc der Quecksilberlösung zeigte eine Probe der filtrirten Flüssigkeit mit einigen Tropfen der Quecksilberlösung versetzt, nur noch geringe Trübung. Der Niederschlag wurde auf dem Filter gesammelt und mit Wasser gewaschen. Das Waschwasser gab mit Bromwasser stets einen orangegelben Niederschlag, was daher rühren wird, dass das Salz in Wasser etwas löslich oder zersetzlich ist. Nach dem Trocknen an der Luft wurde der Niederschlag über Schwefelsäure bewahrt.

Die Analyse des Quecksilbersalzes bereitete einige Schwierigkeiten.

Um das Quecksilber als Sulfid zu bestimmen, löste ich anfänglich die Substanz in Wasser unter Zusatz von etwas konzentrirter Salzsäure, um das Hexamethylenamin in Ammoniak und Formaldehyd zu zersetzen. Da letzterer sich beim Einleiten von Schwefelwasserstoffgas leicht in Sulfoformaldehyd umwandelt, welcher in dicken Flocken neben dem Quecksilbersulfid ausfällt und sich nicht entfernen lässt, so habe ich später zur Bestimmung des Quecksilbers auf nassem Wege die organische Substanz mit concentrirter Schwefelsäure zerstört. In einer kleinen Kochflasche wurde die Substanz mit etwa 20 cc concentrirter Schwefelsäure so lange gekocht, bis die sich stark trübende Flüssigkeit wieder klar geworden war und keinen Geruch nach Formaldehyd mehr zeigte. Die Lö-

sung wurde mit Wasser stark verdünnt und dann das Quecksilber durch Schwefelwasserstoffgas gefällt. Der Niederschlag wurde nach dem Filtriren mit Alcohol und Aether und zuletzt mit reinem Schwefelkohlenstoff gewaschen, wodurch aller Schwefel in Lösung geht.

Vorteilhafter ist in diesem Falle die Bestimmung als metallisches Quecksilber nach dem Verfahren von Fresenius[1]). In einer 45 cm langen, etwa 12 mm breiten Glasröhre, die am hintern Ende zugeschmolzen war, wurde folgende Operation ausgeführt. An das hintere Ende brachte ich eine 6 cm lange Schicht eines Gemenges von doppeltkohlensaurem Natron und gepulverter Kreide, dann eine Schicht von reinem wasserfreien Aetzkalk, darauf das Gemenge des Quecksilbersalzes mit einem Ueberschuss von gebranntem Kalk, sodann den Kalk, mit dem der Mischungsmörser nachgespült war, ferner eine Schicht reinen Kalks und endlich eines Asbestpropf. Dann wurde die Röhre ausgezogen und in einen etwas stumpfen Winkel gebogen. Die so beschickte Röhre legte ich, nachdem durch Aufklopfen über der Fällung ein Kanal geschaffen war, in einen Verbrennungsofen und senkte die Spitze in einen Wasser enthaltenden Kolben, sodass die Oeffnung durch das Wasser eben geschlossen war. Dann wurde die Röhre am vordern Ende langsam fortschreitend erhitzt und zuletzt durch Erhitzung des im hintern Teile der Röhre liegenden Gemisches von Kreide und doppeltkohlensaurem Natron der Rest der Quecksilberdämpfe aus der Röhre in die Vorlage getrieben. Noch während des Glühens wird das ausgezogene Ende der Glasröhre abgesprengt und die etwa daran befindlichen Teilchen Quecksilber mit Hülfe der Spritzflasche abgespült. Nach einiger Zeit

1) Fresenius quantitative Analyse, S. 323.

sammelten sich die Quecksilberkügelchen am Boden, der Hauptteil der Flüssigkeit wurde durch Abgiessen entfernt und der Rest von Flüssigkeit durch Löschpapier beseitigt. Die Quecksilberkügelchen wurden in einem gewogenen Glasschälchen gesammelt und über Schwefelsäure bis zum constanten Gewicht getrocknet. Die Analysen ergaben folgende Werte:

I. 0,5424 g Substanz gaben 0,2360 g HgS, entsprechend 0,2034 g Hg.

II. 0,4610 g Substanz gaben 0,2044 g HgS, entsprechend 0,1762 g Hg.

III. 1,0310 g Substanz gaben 0,3920 g Hg.

IV. 1,2310 g Substanz gaben 0,4710 g Hg.

V. 0,6027 g Substanz gaben 0,2290 g Hg.

Die Elementaranalyse ergab:

VI. 0,3610 g Substanz gaben 0,2410 g $CO_2$ entsprechend 0,0672 g C.

VII. 0,3714 g Substanz gaben 0,2442 g $CO_2$ entsprechend 0,06669 g C.

Auf die Wasserstoffbestimmung musste, da das Hg in das Chlorcalciumrohr hinein destillirte, verzichtet werden.

VIII. Die Stickstoffbestimmung ergab:

0,2338 g Substanz lieferten 32,5 cc feuchten Stickstoff von 10° Celsius und 754 mm Druck entsprechend 0,03861 g N.

IX. Wasserbestimmung:

0,3374 g Substanz bei 100° getrocknet verloren bis zum constanten Gewicht 0,0354 g ihres Gewichts.

Nach diesen Analysen besteht das Salz aus 4 Molekülen Hexamethylenamin mit 3 Molekülen basischem Quecksilberoxydnitrat und 10 Molekülen Wasser.

Es ist $4\,C_6H_{12}N_4\,3\,HgNO_3OH + 10\,H_2O$.

| Berechnet | |
|---|---|
| $Hg_3$ | 38,05 % |
| $C_{24}$ | 18,28 „ |
| $H_{71}$ | 4,50 „ |
| $N_{19}$ | 16,86 „ |
| $O_{22}$ | — |
| $10\,H_2O$ | 11,42 „ |
| $9\,H_2O$ | 10,21 „ |

| Gefunden | | | | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| I. | II. | III. | IV. | V. | VI. | VII. | VIII. | IX. |
| 37,50% | 38,22% | 38,02% | 38,26% | 37,99% | — | — | — | — |
| — | — | — | — | — | — | 18,17% | 17,93% | — |
| — | — | — | — | — | — | — | — | — |
| — | — | — | — | — | — | — | 16,56% | — |
| — | — | — | — | — | — | — | — | — |
| — | — | — | — | — | — | — | — | 10,48% |
| — | — | — | — | — | — | — | — | — |

## Hexamethylenamingoldchlorid
$C_6\,H_{12}\,N_4\,Au\,Cl_3$.

Ich löste 1 g Hexamethylenamin in 10 g Wasser und versetzte diese Lösung mit 3 g käuflichen Goldchlorids, welche in Wasser gelöst waren. Der entstandene Niederschlag war voluminös, ballte sich aber schnell zusammen und setzte sich am Boden des Becherglases ab. Er zeigte orange Färbung, die überstehende Flüssigkeit war gleichfalls gelblich gefärbt. Das Salz wurde filtrirt, mit heissem Wasser gewaschen und bei 100° getrocknet. Nach dem Trocknen wurde der Niederschlag; der sich in feinen Blättern am Rande des Filters festgesetzt hatte, zu einem feinen Pulver zerrieben. Das Salz ist ziemlich unlöslich im Wasser, leicht löslich in verdünnter Säure. Mit verdünnter Schwefelsäure gekocht zeigte es den Geruch nach Formaldehyd, ebenso brachten einige Tropfen Fuchsinschwefeliger Säure die bekannte Rothfärbung

hervor. Beim Erhitzen über 100° zersetzt sich das Salz mit dem bekannten Geruch. Die Analysen ergaben folgendes Resultat:

I. 0,1865 g Substanz lieferten beim Glühen 0,0826 g Gold.

II. 0,2880 g Substanz lieferten beim Glühen 0,1275 g Gold.

III. 0,3498 g Substanz gaben 0,2120 g $CO_2$ entsprechend 0,05781 g C, und 0,0962 g $H_2O$ entsprechend 0,01068 g H.

IV. 0,2810 g Substanz gaben 29,5 cc feuchten Stickstoff von 13° Celsius und 758 mm Druck entsprechend 0,03477 g N.

Hiernach haben sich gleiche Moleküle Hexamethylenamin und Goldchlorid zu $C_6H_{12}N_4AuCl_3$ vereinigt.

| Berechnet | Gefunden | | | |
|---|---|---|---|---|
| | I. | II. | III. | IV. |
| Au 44,32 % | 44,29 % | 44,27 % | — | — |
| $Cl_3$ 24,06 „ | — | — | — | — |
| $C_6$ 16,26 „ | — | — | 16,53 % | — |
| $H_{12}$ 2,71 „ | — | — | 3,34 „ | — |
| $N_4$ 12,65 „ | — | — | — | 12,34 % |

## III.

## Verhalten des Hexamethylenamins gegen einige unorganische und organische Säuren.

Hexamethylenamindinitrat $C_6H_{12}N_4 2HNO_3$.

Wohl[1]) giebt ganz kurz an, dass Hexamethylenamin ausser dem Chlorid auch ein Nitrat, Tartrat und Pikrat bildet, die aus alkoholischer Lösung der Base durch die

1) Deutsche chemische Gesellschaft, 1886, S. 1840.

entsprechenden Säuren in Nadeln gefällt werden, die leicht löslich in Wasser, schwer in Alkohol und unlöslich in Aether sind. Weiter sind diese Verbindungen nicht untersucht worden. Ich habe das salpetersaure Salz aus wässeriger Lösung zu erhalten versucht und es auch bekommen. Ich machte dabei die Beobachtung, dass, als ich zu einer concentrirten Lösung von Hexamethylenamin starke Salpetersäure im Ueberschuss und mit einem Male hinzusetzte, sich zwar weisse Krystalle ausschieden, die sich jedoch bald wieder lösten, ausserdem trat starker Geruch nach Formaldehyd auf. Das Salz wurde also zwar gebildet, aber durch die Säure wieder zerstört. Anders verlief die Reaction, als ich zu einer concentrirten Lösung von 2 g Hexamethylenamin sehr langsam unter Umrühren 2 g concentrirte Salpetersäure hinzusetzte, es schied sich sofort ein bleibender, schön krystallinischer Körper aus. Diese Reaction ist sehr charakteristisch, sie ist der Fällung des Harnstoffs durch Salpetersäure sehr ähnlich und kann neben der noch empfindlicheren Bromreaktion dazu dienen, geringe Quantitäten von Hexamethylenamin nachzuweisen. Der Niederschlag wurde auf dem Filter gesammelt und zwischen Papier abgepresst. Nach dem Trocknen zeigte das Salz starken Geruch nach Formaldehyd, so dass ich glaubte, nur ein Zersetzungsproduct vor mir zu haben. Einige Zeit über Schwefelsäure gesetzt, verlor das Salz jedoch gänzlich den Formaldehydgeruch, so dass ich zur Analyse schreiten konnte. Diese ergaben:

I. 0,3050 g Substanz gaben 0,2980 g $CO_2$ entsprechend 0,08127 g C, und 0,1580 g $H_2O$ entsprechend 0,01755 g H.

II. 0,2349 g Substanz gaben 62,5 cc feuchten Stickstoff von 12° und 757 mm Druck entsprechend 0,07329 g N.

III. 0,2100 g Substanz gaben 55,5 cc feuckten Stickstoff von 11° und 752 mm Druck entsprechend 0,06557 g N.

Diese Zahlen zeigen, dass ein Dinitrat vorliegt.

$C_6H_{12}N_4 2HNO_3$.

| Berechnet | | Gefunden | | |
|---|---|---|---|---|
| | | I. | II. | III. |
| $C_6$ | 27,07 % | 26,65 % | — | — |
| $H_{14}$ | 5,26 „ | 5,73 „ | — | — |
| $N_6$ | 31,58 „ | — | 31,15 % | 31,22 % |
| $O_6$ | — | — | — | — |

Hexamethylenaminphosphat $C_6H_{12}N_4H_3PO_4$.

Verdünnte Phosphorsäure giebt mit Hexamethylenaminlösung bei gewöhnlicher Temperatur keinen Niederschlag. Ich bereitete mir deshalb eine concentrirte Lösung von Phosphorsäure, indem ich reine Phosphorsäure vom specifischen Gewicht 1,102 bis zum Syrup eindampfte. Mit der so bereiteten Lösung, welche Silbernitrat mit wenig Ammoniak gelb färbte, also noch Orthophosphorsäure enthielt, versuchte ich zunächst eine Reaction auf dem Uhrglase. Anfangs trat keine Abscheidung ein, erst nach Zusatz einiger Tropfen 93 %-Alkohols schieden sich aus dem Gemisch von Hexamethylenamin und Phosphorsäure feine Nadeln aus. Ich versuchte darauf mit grösseren Mengen das Präparat herzustellen. Die Lösung von 4 g Hexamethylenamin in 4 g Wasser wurde mit 6 g Phosphorsäure langsam gemischt und darauf einige cc 93 %-Alkohols dem Gemisch beigefügt. Ich erhielt keine Fällung, sondern die Flüssigkeit trübte sich allmählich unter Wärmeentwicklung und schied ein ölartiges Zersetzungsproduct ab. Eine Probe dieses Gemisches zeigte mit Natronlauge übergossen deutlich Geruch nach Ammoniak, es war also Rückbildung des Hexamethylenamins

zu Formaldehyd neben der Bildung von phosphorsaurem Ammoniak eingetreten. Die Reaktion nimmt einen andern Verlauf, wenn das Eintragen der Phosphorsäure unter Kühlen geschieht. Ich löste wieder 4 g Hexamethylenamin in 4 g Wasser, kühlte die Lösung in einer Schaale mit kaltem Wasser, setzte 2 cc 93 %-Alkohol hinzu und trug langsam unter Umrühren 5 g concentrirte Phosphorsäure ein. Es schieden sich zunächst am Rande des Becherglases nadelförmige Krystalle aus, dann wurde die Flüssigkeit fest und ich erhielt eine krystallinische Masse. Nach Zusatz von etwas absolutem Alkohol nahm das Volumen noch zu, da das noch in Lösung befindliche Salz vollständig gefällt wurde. Das schön krystallinische Produkt wurde abgesogen, dann mit Alkohol und Aether gewaschen und über Schwefelsäure getrocknet. Die Phosphorsäure wurde nach Zusatz von Chlorammonium und Ammoniak mit Magnesiamixtur gefällt. Der auf dem Filter gesammelte Niederschlag wurde mit verdünntem Ammoniak gewaschen, bis salpetersaures Silber keine Reaction mehr gab, bei 100° getrocknet und geglüht. Das Resultat der Analysen war:

I. 0,7482 g Substanz gaben 0,3348 g $Mg_2P_2O_7$, entsprechend 0,214138 g $P_2O_5$ oder 28,62 %.

II. 0,3550 g Substanz gaben 0,1661 g $Mg_2P_2O_7$ entsprechend 0,106237 g $P_2O_5$ oder 29,92 %.

III. 0,2208 g Substanz gaben 0,2432 g $CO_2$ entsprechend 0,06632 g C und 0,1140 g $H_2O$ entsprechend 0,01266 g H.

IV. 0,1708 g Substanz lieferten 36 cc feuchten Stickstoff von 20° Celsius und 742 mm Druck entsprechend 0,04019 g N.

Hiernach liegt eine Verbindung von je 1 Molekül Hexamethylenamin und Phosphorsäure vor.

$C_6H_{12}N_4H_3PO_4$.

| Berechnet | Gefunden | | | |
|---|---|---|---|---|
| | I. | II. | III. | IV. |
| P 13,02 % | 12,49 % | 13,05 % | — | — |
| $O_4$ — | — | — | — | — |
| $C_6$ 30,25 % | — | — | 30,03 % | — |
| $H_{12}$ 6,30 „ | — | — | 5,73 „ | — |
| $N_4$ 23,52 „ | — | — | — | 23,53 % |
| $P_2O_5$ 29,83 % | | | 28,62 % | 29,92 % |

Versuche zur Herstellung eines schwefelsauren Salzes haben kein Resultat gegeben.

Reine concentrirte Schwefelsäure zerstört das Hexamethylenamin unter Bildung von Formaldehyd und Ammoniak, daneben soll bei längerem Kochen auch Methylamin entstehen [1]).

Auch mit etwas Wasser verdünnte Schwefelsäure scheidet auf Zusatz von absolutem Alkohol aus Lösungen von Hexamethylenamin kein Salz ab, sondern ein Oel, welches sich anfangs wieder löst und nach Zusatz von mehr Schwefelsäure und Alkohol zwar bleibt aber nicht krystallisirt.

Von organischen Säuren habe ich Oxalsäure, ferner Citronensäure und Weinsäure auf das Hexamethylenamin einwirken lassen, ein krystallinisches Salz aber nur mit der letztgenannten Säure erhalten. Durch Zusatz einer concentrirten Lösung von Oxalsäure tritt in wässeriger Lösung des Hexamethylenamins gleichfalls Rückbildung zu Formaldehyd ein, daneben schied sich etwas überschüssige Oxalsäure aus. Citronensäure giebt mit Hexamethylenamin und Alkohol ein dickes Oel, welches nicht krystallinisch wird.

1) Meyer und Jacobson, organische Chemie, S. 402.

### Hexamethylenamintartrat
$C_6 H_{12} N_4 C_4 H_6 O$.

Das von Wohl angedeutete weinsaure Salz stellte ich aus 4 g Hexamethylenamin her, welche in 2 g Wasser und 2 cc 95 %-Alkohol gelöst waren und aus 4 g Weinsäure, die nach Zusatz von gleichfalls 2 cc 95 %-Alkohol in 3 g Wasser gelöst waren. Beide Lösungen liess ich, ehe sie gemischt wurden, 24 Stunden stehen, um zu sehen ob in Folge des Alkohols ein Teil des Hexamethylenamins oder der Weinsäure wieder abgeschieden würde. Da eine Abscheidung nicht erfolgt war, mischte ich die Lösungen und erhielt, nachdem ich einige Zeit mit Wasser gekühlt hatte, ein schön krystallinisches Salz, welches abgesogen mit wenig Wasser dann mit Alkohol und Aether gewaschen und über Schwefelsäure getrocknet wurde. In Wasser löst sich das Hexamethylenamintartrat leicht und zeigt beim Kochen mit demselben starken Formaldehydgeruch.

Die Analysen ergaben:

I. 0,3028 g Substanz lieferten 0,4578 g $CO_2$ entsprechend 0,12485 g C und 0,1770 g $H_2O$ entsprechend 0,019666 g H.

II. 0,2003 g Substanz lieferten 35 cc feuchten Stickstoff von 23° Celsius und 743 mm Druck entsprechend 0,038542 g N.

III. 0,1718 g Substanz lieferten 29,5 cc feuchten Stickstoff von 23° Celsius und 743 mm Druck entsprechend 0,032485 g N.

Das Salz enthält also gleiche Moleküle Hexamethylenamin und Weinsäure.

Es ist $C_6 H_{12} N_4 C_4 H_6 O_6$.

| Berechnet | | Gefunden | |
|---|---|---|---|
| | I. | II. | III. |
| $C_{10}$ 41,38 % | 41,23 % | — | — |
| $H_{18}$ 6,21 „ | 6,49 „ | — | — |
| $N_4$ 19,31 „ | — | 19,24 % | 18,90 % |
| $O_6$ — | — | — | — |

## III.

### Verhalten des Hexamethylenamins gegen Phenole.

Mit einer Anzahl von Phenolen giebt Hexamethylenamin schöne krystallinische Abscheidungen[1]), die ich einer nähern Untersuchung unterzogen habe, welche folgende Resultate lieferte:

Hexamethylenamintriphenol

$C_6 H_{12} N_4 . 3 C_6 H_5 OH$.

Ich mischte unter Erwärmung hergestellte, dann abgekühlte concentrirte wässerige Lösungen von je 6 g Hexamethylenamin und Phenol. Sobald sich beide Lösungen hinreichend vermischt hatten, schied sich ein schöner in langen Nadeln krystallisirender Körper aus, der ein sowohl von Phenol als auch von Hexamethylenamin verschiedenes Aussehen zeigte. Derselbe löste sich bei gelinder Wärme in grösserer Menge in Wasser und wurde durch dreimaliges Umkrystallisiren aus demselben gereinigt. Nach dem Trocknen auf Thon wurde das Produkt über Schwefelsäure vor Feuchtigkeit bewahrt. Die Substanz riecht auch nach längerer Zeit stark nach Phenol. Sie zeigt keinen einheitlichen Schmelzpunkt, sondern zersetzt sich zwischen 115—124°, das Zersetzungs-

1) Deutsche chemische Gesellschaft, 1891, S. 696.

produkt hat den schon erwähnten Krebs- oder Fischgeruch. Als ich einige Gramm der Substanz trocken destillirte, erhielt ich ein öliges Zersetzungsprodukt, welches einen widerwärtigen Geruch nach Phenol und Ammoniak verbreitete. Beim Kochen mit verdünnter Schwefelsäure im Destillirkölbchen wurde ein nach Phenol und Formaldehyd riechendes Destillat erhalten, welches mit Eisenchlorid die violette Reaction des Phenols gab. Der im Kölbchen übrig gebliebene Rückstand hatte sich in eine gallertartige Masse verwandelt. Das Resultat der Analysen des Hexamethylenamin-Phenols war:

I. 0,1666 g Substanz lieferten 0,4172 g $CO_2$ entsprechend 0,11378 g C und 0,1100 g $H_2O$ entsprechend 0,01222 g H.

II. 0,2928 g Substanz lieferten 0,7310 g $CO_2$ entsprechend 0,19936 g C und 0,1960 g $H_2O$ entsprechend 0,02177 g H.

III. 0,1040 g Substanz lieferten 12,5 cc feuchten Stickstoff von 15° Celsius und 740 mm Druck entsprechend 0,01424 g N.

IV. 0,2936 g Substanz lieferten 35,5 cc feuchten Stickstoff von 16° Celsius und 743 mm Druck entsprechend 0,04044 g N.

Die Constitution der Verbindung ist demnach:

$$C_6H_{12}N_4 . 3\,C_6H_5OH.$$

| Berechnet | | Gefunden | | | |
|---|---|---|---|---|---|
| | | I. | II. | III. | IV. |
| $C_{24}$ | 68,25 % | 68,49 % | 68,09 % | — | — |
| $H_{30}$ | 7,11 „ | 7,34 „ | 7,44 „ | — | — |
| $N_4$ | 13,27 „ | — | — | 13,65 % | 13,77 % |
| $O_4$ | — | — | — | — | — |

### Hexamethylenamindibrenzcatechin $C_6H_{12}N_4 . 2\,C_6H_4(OH)_2$.

Die concentrirten wässerigen Lösungen von 4 g Brenzcatechin und 4 g Hexamethylenamin, welche nach dem Lösen durch Wasser gekühlt waren, lieferten, als sie mit einander gemischt waren, einen gleichfalls in schönen Nadeln krystallisirenden Körper von glänzend weissem Aussehen. Derselbe wurde bei geringem Druck abgesogen und auf Thon an der Luft getrocknet.

Ich erhielt aus 4 g Hexamethylenamin und 4 g Brenzcatechin 2 g von dem Additionsprodukte. Erhitzt man eine Probe des Körpers im trocknen Reagensglase, so schmilzt derselbe nicht, sondern verkohlt langsam unter Verbreitung der schon oft erwähnten übelriechenden Dämpfe. In warmem Wasser löst sich das Hexamethylenamindibrenzcatechin und es kann aus demselben schnell umkrystallisirt werden, ohne dass erhebliche Zersetzung eintritt. Die Flüssigkeit färbt sich dabei braun, die Krystalle zeigen nach dem Umkrystallisiren gleichfalls die Farbe der Lauge. Auch dieses Additionsprodukt hat keinen festen Schmelzpunkt. Bei 140° tritt unter tiefbrauner Färbung Zersetzung ein, bei 156° ist dieselbe vollendet, die Probe im Schmelzröhrchen ist zu einer theerartigen Masse zusammengesintert.

Die Analysen ergaben:

I. 0,1922 g Substanz lieferten 0,4242 g $CO_2$ entsprechend 0,11569 g C und 0,1156 g $H_2O$ entsprechend 0,01284 g H.

II. 0,1932 g Substanz lieferten 0,4240 g $CO_2$ entsprechend 0,11563 g C und 0,1099 g $H_2O$ entsprechend 0,01222 g H.

III. 0,1776 g Substanz lieferten 24 cc feuchten Stick-

stoff von 21° Celsius und 745 mm Druck entsprechend 0,02678 g N.

IV. 0,1644 g Substanz lieferten 22,5 cc feuchten Stickstoff von 17° Celsius und 733 mm Druck entsprechend 0,02517 g N.

Die Verbindung hat also die Zusammensetzung

$C_6H_{12}N_4 . 2\,C_6H_4(OH)_2$.

| Berechnet | | Gefunden | | | |
|---|---|---|---|---|---|
| | | I. | II. | III. | IV. |
| $C_{18}$ | 60,60 % | 60,19 % | 59,85 % | — | — |
| $H_{24}$ | 6,67 „ | 6,67 „ | 6,32 „ | — | — |
| $N_4$ | 15,56 „ | — | — | 15,16 % | 15,31 % |
| $O_4$ | — | — | — | — | — |

### Hexamethylenaminresorcin

$C_6H_{12}N_4 . C_6H_4(OH)_2$.

Das Hexamethylenaminresorcin scheidet sich nur aus sehr concentrirten Lösungen aus. Ich erhielt es aus dem Gemisch von 2 g Hexamethylenamin gelöst in 3 g Wasser und von 3 g Resorcin, gelöst in 3 g Wasser. Die Mischung der beiden Substanzen muss in der Kälte geschehen, da schon bei geringem Erwärmen Zersetzung stattfindet, indem sich die Flüssigkeit trübt und ein schmutziges Produkt abscheidet. Zur Reinigung wird es mit etwas Wasser, Alkohol und Aether gewaschen, auf Thon getrocknet und über Schwefelsäure vor weiterer Feuchtigkeit geschützt. Es bildet gleichfalls schöne Nadeln von rosa Färbung. Beim Erhitzen im trocknen Reagensglase zeigt es dieselben Erscheinungen, wie alle diese Additionsprodukte uud verkohlt stark. Auch das Hexamethylenaminresorcin zeigt keinen einheitlichen Schmelzpunkt, zwischen 190—200° zersetzt es sich und wird theerartig.

Die Analysen ergaben:

I. 0,2182 g Substanz lieferten 0,4572 g $CO_2$ entsprechend 0,12469 g C und 0,1460 g $H_2O$ entsprechend 0,01622 g H.

II. 0,1554 g Substanz lieferten 0,3268 g $CO_2$ entsprechend 0,08912 g C und 0,1038 g $H_2O$ entsprechend 0,01153 g H.

III. 0,2000 g Substanz lieferten 40,5 cc feuchten Stickstoff von 25° Celsius und 744 mm Druck entsprechend 0,04419 g N.

IV. 0,1839 g Substanz lieferten 37 cc feuchten Stickstoff von 16° Celsius und 743 mm Druck entsprechend 0,04215 g N.

Die Zusammensetzung der Verbindung ist also:

$C_6H_{12}N_4 . C_6H_4(OH)_2$.

| Berechnet | | Gefunden | | | |
|---|---|---|---|---|---|
| | | I. | II. | III. | IV. |
| $C_{12}$ | 57,60 % | 57,14 % | 57,34 % | — | — |
| $H_{18}$ | 7,20 „ | 7,42 „ | 7,41 „ | — | — |
| $N_4$ | 22,40 „ | — | — | 22,09 % | 22,32 % |
| $O_2$ | — | — | — | — | — |

## Hexamethylenaminhydrochinon

$C_6H_{12}N_4 . C_6H_4(OH)_2$.

Ich stellte das Präparat zunächst aus kleinen Mengen her. Ich löste 1 g Hexamethylenamin in $2^1/_2$ g Wasser und 1,5 g Hydrochinon in $2^1/_2$ g Wasser. Nach dem Erkalten der Lösungen krystallisirte das Hydrochinon wieder aus, ich setzte deshalb der Hydrochinonlösung noch 2 g Wasser hinzu, wodurch das Auskrystallisiren verhindert wurde. Dann mischte ich die Lösungen und erhielt nach einiger Zeit ein krystallinisches Pulver. Um eine grössere Menge des Präparates zu bereiten, mischte ich die Lösungen

von 4 g Hexamethylenamin in 5 g Wasser und 3 g Hydrochinon in 4 g Wasser und erhielt wieder eine krystallinische Abscheidung, die mit der zuerst erhaltenen identisch war. Die Krystalle des Additionsproduktes zeigen unter dem Mikroscop betrachtet sternförmiges Aussehen, während Hydrochinon Prismen bildet. Da ich durch Umkrystallisiren Zersetzung fürchtete, wusch ich mit Wasser und Aether, wobei ich einige Verluste hatte, indem sich der Körper leicht löst. Nach dem Trocknen auf Thon wurde die Substanz über Schwefelsäure aufbewahrt. Beim Erhitzen im trocknen Reagensglase zeigte das Präparat die schon bekannten Eigenschaften dieser Additionsprodukte.

Die Analysen ergaben:

I. 0,1888 g Substanz lieferten 0,3960 g $CO_2$ entsprechend 0,10800 g C und 0,1320 g $H_2O$ entsprechend 0,01466 g H.

II. 0,2108 g Substanz lieferten 43 cc feuchten Stickstoff von 22° Celsius und 743 mm Druck entsprechend 0,04759 g N.

III. 0,3002 g Substanz lieferten 62 cc feuchten Stickstoff von 26° Celsius und 745 mm Druck entsprechend 0,06934 g N.

Die Verbindung hat also dieselbe Formel wie das Hexamethylenaminresorcin:

$$C_6H_{12}N_4C_6H_4(OH)_2.$$

| Berechnet | | Gefunden | | |
|---|---|---|---|---|
| | | I. | II. | III. |
| $C_{12}$ | 57,60 % | 57,20 % | — | — |
| $H_{18}$ | 7,20 „ | 7,76 „ | — | — |
| $N_4$ | 22,40 „ | — | 22,57 % | 22,47 % |
| $O_2$ | — | — | — | — |

### Hexamethylenamindipyrogallol

$C_6H_{12}N_4 . 2C_6H_3(OH)_3$.

Hexamethylenaminlösung giebt mit Lösungen von Pyrogallol gleichfalls eine krystallinische Abscheidung. Erwärmt man die concentrirten gemischten Lösungen beider Substanzen kurze Zeit, so wird die Flüssigkeit gelblich und es scheiden sich bald krystallinische Blättchen aus. Ein schöneres krystallinisches Präparat von weisser Farbe erhielt ich aus den mit Wasser vorher abgekühlten, gemischten Lösungen nach kurzem Stehen. Dasselbe benutzte ich zur Analyse. Ich verwandte zur Herstellung 3 g Hexamethylenamin und 4 g Pyrogallol. In kleinen Quantitäten und mit wenig Wasser lässt sich das Additionsprodukt umkrystallisiren, als ich jedoch grössere Mengen durch Umkrystallisiren reinigen wollte, zersetzte sich das Präparat, die Flüssigkeit röthete sich und die Substanz verwandelte sich in Flocken. Deshalb wurde eine neue, auf dieselbe Weise angefertigte Portion des Präparates nur durch Auswaschen mit Wasser und Alkohol gereinigt. Bleibt das Präparat längere Zeit mit der Luft in Berührung, so verliert es die weisse Farbe und wird dunkel. Mit Eisenchlorid zeigt es die bekannte violette Färbung des Pyrogallols, mit Natronlauge färbt es sich tief braun und absorbirt sehr energisch den Sauerstoff. Im Schmelzröhrchen erhitzt, zersetzt es sich zwischen 160—170°, das Zersetzungsprodukt ist tief braun gefärbt.

Die Analysen ergaben:

I. 0,1954 g Substanz lieferten 0,3900 g $CO_2$ entsprechend 0,10636 g C und 0,1128 g $H_2O$ entsprechend 0,01253 g H.

II. 0,2308 g Substanz lieferten 0,4702 g $CO_2$ entsprechend 0,12824 g C und 0,1380 g $H_2O$ entsprechend 0,01533 g H.

III. 0,3170 g Substanz lieferten 40,5 cc feuchten Stickstoff von 18° Celsius und 740 mm Druck entsprechend 0,04553 g N.

IV. 0,1731 g Substanz lieferten 22 cc feuchten Stickstoff von 20° Celsius und 743 mm Druck entsprechend 0,02459 g N.

Nach diesen Analysen ergiebt sich für die Verbindung die Formel:

$$C_6H_{12}N_4 . 2\,C_6H_3(OH)_3.$$

| Berechnet | | Gefunden | | | |
|---|---|---|---|---|---|
| | | I. | II. | III. | IV. |
| $C_{18}$ | 55,10 % | 55,32 % | 55,56 % | — | — |
| $H_{24}$ | 6,12 „ | 6,41 „ | 6,64 „ | — | — |
| $N_4$ | 14,29 „ | — | — | 14,36 % | 14,21 % |
| $O_4$ | — | — | — | — | — |

### Hexamethylenaminphloroglucin

$$C_6H_{12}N_4\,C_6H_3(OH)_3.$$

Auch das Phloroglucin verbindet sich mit Hexamethylenamin, das Produkt zersetzt sich jedoch schon bei geringer Wärme. Deshalb dürfen die Lösungen nur nach starker Kühlung mit einander gemischt werden. Die Lösung des Phloroglucins darf nicht zu concentrirt sein, weil sonst das Phloroglucin als solches auskrystallisirt. Als ich 3 g Hexamethylenamin in 2 g Wasser gelöst mit einer verdünnten Lösung von 2 g Phloroglucin gemischt hatte, erhielt ich einen schönen in Nadeln krystallisirenden Körper. Das Präparat wurde nach dem Absaugen mit Wasser und Aether gewaschen, zwischen Papier gepresst und über Schwefelsäure getrocknet. Auch das Hexamethylenaminphloroglucin zersetzt sich im Schmelzröhrchen bei höherer Temperatur und zeigt keinen constanten Schmelzpunkt. Die Analysen ergaben:

I. 0,1788 g Substanz lieferten 0,3583 g $CO_2$ entsprechend 0,097718 g C und 0,1100 g $H_2O$ entsprechend 0,01222 g H.

II. 0,2028 g Substanz lieferten 39,5 cc feuchten Stickstoff von 24° Celsius und 745 mm Druck entsprechend 0,043394 g N.

III. 0,1988 g Substanz lieferten 38 cc feuchten Stickstoff von 26° Celsius und 744 mm Druck entsprechend 0,041249 g N.

Demnach ist die Zusammensetzung der Verbindung:

$$C_6H_{12}N_4 . C_6H_3(OH)_3.$$

| Berechnet | Gefunden | | |
|---|---|---|---|
| | I. | II. | III. |
| $C_{12}$ 54,13 % | 54,64 % | — | — |
| $H_{18}$ 6,76 „ | 6,83 „ | — | — |
| $N_4$ 21,05 „ | — | 21,40 % | 20,74 % |
| $O_3$ — | — | — | — |

Versuche, ähnliche Additionsprodukte auch mit Phenolen von complicirter Constitution herzustellen, haben ein negatives Resultat ergeben. Mischungen von meta-, para- und ortho-Kresol, ebenso von Guajacol mit Hexamethylenamin zeigten weder in der Kälte, noch beim Erwärmen krystallinische Abscheidungen. Auch absoluter Alkohol blieb hierbei ohne Einfluss. Die Phenole ballten sich zu einer harzigen Masse in den untern Teilen der Gefässe zusammen, während das Hexamethylenamin in der überstehenden alkoholischen Schicht zum Teil auskrystallisirte. Mit Orcin findet Einwirkung statt, es scheidet sich bei längerem Erwärmen ein Zersetzungsprodukt ab, die Mischung trübt sich dabei und wird nach längerem Stehen an der Luft blutroth. Das Zersetzungsprodukt ist schwer zu fassen, ich habe nur

kleine Mengen davon sammeln können, die nach dem Trocknen auf Thon beim trocknen Erhitzen die widerwärtigen Dämpfe der Additionsprodukte von sich gaben. Auch Thymol hat kein Additionsprodukt gegeben, wenigstens erstarrte, als ich zu einer concentrirten wässerigen Lösung von Hexamethylenamin erwärmtes Thymol gab, letzteres und blieb, wenn es geschmolzen wurde, trotz häufigen Schüttelns dem Anschein nach unverändert. Aehnlich verhielt sich Menthol.

### Hexamethylenamineugenol
$C_6H_{12}N_4 . C_{10}H_{12}O_2$.

Abweichend von den eben genannten Phenolen verhält sich Eugenol, welches den Hauptbestandteil des Nelkenöles bildet. Zu einem qualitativen Versuch, ein Additionsprodukt mit Hexamethylenamin herzustellen, verwandte ich unreines Eugenol, welches noch Kohlenwasserstoffe enthielt. Als ich dieses mit einer wässerigen Lösung von Hexamethylenamin gemischt hatte, bemerkte ich anfangs keine Abscheidung, erst nach 24 Stunden verschwand das Oel, und es schieden sich Krystalle aus, welche die unreine Farbe des Eugenolpräparates zeigten. Zur Herstellung des von mir analysirten reinen Körpers wurde ein als völlig rein verkauftes Präparat verwandt, welches ich jedoch zur Kontrolle noch einmal fractionirte. Bis 100° ging etwas Wasser, bis 245° nur wenig Flüssigkeit über, die Hauptmenge destillirte bei dem in der Litteratur angegebenen Siedepunkt bei 247°. Von diesem Destillat verwandte ich statt der berechneten gleichen Menge auf 7 g Hexamethylenamin 8 g Eugenol. Das Hexamethylenamin wurde in 8 g Wasser gelöst und mit dem flüssigen Eugenol gemischt. Um die Krystallisation zu beschleunigen, setzte ich die Mischung in eine Schale

mit kaltem Wasser. Nach kurzer Zeit schied sich ein schön krystallinischer weisser Körper aus, dessen Volumen allmählich zunahm, bis alles Oel verschwunden war. Nach einigen Tagen wurde das Präparat abgesogen und mit etwas Wasser gewaschen. Um das noch anhaftende Oel zu entfernen, presste ich das Produkt zwischen Papier aus, trocknete über Schwefelsäure und wusch es nachher anhaltend mit Aether. Es gelang so, das anhängende Oel zu beseitigen. Das Eugenolhexamethylenamin riecht stark nach Nelken, sein Schmelzpunkt liegt zwischen 80—85°, ist also auch nicht einheitlich. Mit Wasser übergossen, löst es sich leicht und wird ölig, die vom Oel getrennte, wässerige Lösung giebt mit Bromwasser den orangefarbenen Niederschlag von Hexamethylenbromid.

Die Analysen ergaben:

I. 0,2468 g Substanz lieferten 0,5690 g $CO_2$ entsprechend 0,15518 g C und 0,1850 g $H_2O$ entsprechend 0,02055 g H.

II. 0,3168 g Substanz lieferten 0,7355 g $CO_2$ entsprechend 0,20059 g C und 0,2350 g $H_2O$ entsprechend 0,026111 g H.

III. 0,4620 g Substanz lieferten 74 cc feuchten Stickstoff von 18° Celsius und 752 mm Druck entsprechend 0,0845598 g N.

Nach diesen Analysen hat die Verbindung die Zusammensetzung $C_6H_{12}N_4 . C_{10}H_{12}O_2$.

| Berechnet | | Gefunden | | |
|---|---|---|---|---|
| | | I. | II. | III. |
| $C_{16}$ | 63,16 % | 62,87 % | 63,31 % | — |
| $H_{24}$ | 7,89 „ | 8,32 „ | 8,24 „ | — |
| $N_4$ | 18,42 „ | — | — | 18,30 % |
| $O_2$ | — | — | — | — |

Hexamethylenaminpikrat
$C_6H_{12}N_4 . C_6H_3OH(NO_2)_3$.

Das von Wohl aus alkoholischer Lösung gefällte Pikrat habe ich in wässeriger Lösung aus 6 g Hexamethylenamin in 6 g Wasser und 4 g Pikrinsäure in 12 g Wasser erhalten. Es bildet lange gelbe Nadeln, die mit Wasser und Alkohol gewaschen, auf Thon getrocknet und über Schwefelsäure bewahrt wurden.

Die Analysen ergaben:

I. 0,1808 g Substanz lieferten 0,2600 g $CO_2$ entsprechend 0,070909 g C und 0,0640 g $H_2O$ entsprechend 0,007111 g H.

II. 0,2138 g Substanz lieferten 52 cc feuchten Stickstoff von 22° Celsius und 744 mm Druck entsprechend 0,0576368 g N.

III. 0,1808 g Substanz lieferten 44 cc feuchten Stickstoff von 21° Celsius und 743 mm Druck entsprechend 0,0489456 g N.

Es vereinigen sich also ein Molekül $C_6H_{12}N_4$ und ein Molekül $C_6H_2(NO_2)_3OH$.

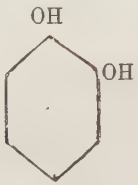
| Berechnet | Gefunden | | |
|---|---|---|---|
| | I. | II. | III. |
| $C_{12}$ 39,02 % | 39,22 % | — | — |
| $H_{15}$ 4,07 „ | 3,93 „ | — | — |
| $N_7$ 26,56 „ | — | 26,96 % | 27,07 % |
| $O_7$ — | — | — | — |

Ueber die Constitution dieser Phenoladditionsproducte lässt sich, da die Constitution des Hexamethylenamins selbst noch nicht völlig geklärt ist, nichts Bestimmtes sagen, jedoch scheint mir die Zahl und die Stellung der Hydroxylgruppen in den einzelnen Phenolen auf die

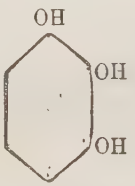
Additionsfähigkeit von Einfluss zu sein. Die grösste Neigung, sich mit dem Hexamethylenamin zn verbinden, zeigt das einwertige Phenol, indem 3 Moleküle desselben sich zu 1 Molekül Hexamethylenamin addiren.

Phenol

Diese Verbindung ist zugleich die beständigste, welche sich beim Kochen mit Wasser nicht zerzetzt und sich aus demselben umkrystallisiren lässt. Zu 2 Molekülen werden das zweiwertige Brenzcatechin und das dreiwertige Pyrogallol von den Hexamethylenamin addirt. In beiden stehen die Hydroxylgruppen benachbart:



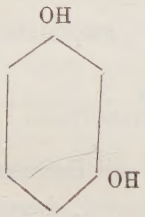

Brenzcatechin




Pyrogallol

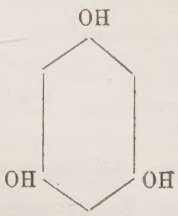
Das Hexamethylenaminbrenzcatechin ist gleichfalls in kochendem Wasser beständig und kann aus demselben umkrystallisirt werden, das Hexamethylenaminpyrogallol ist schon weniger beständig in heissem Wasser und lässt sich nur in kleinen Mengen durch Umkrystallisiren reinigen. Bei anhaltender Erwärmung zersetzt es sich unter Abscheidung dicker Flocken. Die drei andern Phenole, das zweiwertige Resorcin und Hydrochinon, ferner das dreiwertige Phloroglucin werden nur zu einem Molekül

addirt. Diese Additionsprodukte zersetzen sich bei geringem Erwärmen. In allen drei Phenolen stehen die einzelnen Hydroxylgruppen getrennt.



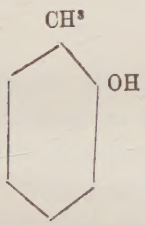

Resorcin

Hydrochinon

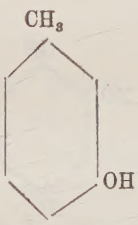



Ploroglucin

Solche Phenole, in denen Wasserstoff durch Alkylreste substituirt ist, so ortho, meta und para Kresol,

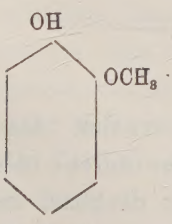



Ortho Kresol

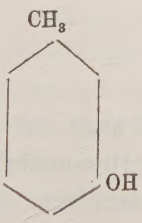



Meta Kresol

Para Kresol

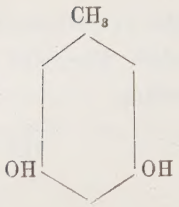



Guajacol

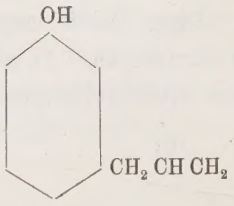



$C_3H_7$
Thymol

ferner Guajacol und Thymol, gestatteten keine Addition mit Ausnahme des Eugenols, in dem sich eine Allylgruppe befindet, und des Orcins.

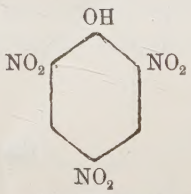



Orcin




Eugenol nach Wassermann

Denn das Orcin liefert wenigstens mit Hexamethylenamin ein Zersetzungsprodukt, das Eugenol dagegen ein schön krystallinisches Additionsprodukt. Das Trinitrophenol endlich, in dem die drei Nitrogruppen gleichfalls getrennt stehen, wird analog den Verbindungen mit Resorcin, Hydrochinon und Phloroglucin zu einem Molekül von Hexamethylen addirt.




Picrinsäure.

---

Zum Schluss sei noch erwähnt, dass ich versucht habe, das Hexamethylenamin durch übermangansaures Kalium zu oxydiren. Es war denkbar, dass hierbei die Stickstoff- und Kohlenstoffatome zu ganz neuen Kombinationen — etwa zu Harnstoff — zusammentreten konnten. Die Oxydation fand zwar statt, trat jedoch sehr langsam ein, als ich 7 Teile Hexamethylenamin mit 8 Teilen übermangansaurem Kali in wässeriger Lösung kochte. Die

rothe Farbe des übermangansauren Kaliums verschwand allmählich unter Abscheidung von Manganoxyden, daneben bildete sich ameisensaures Kalium und Ammoniak wurde ausgetrieben. Nachdem ich die Flüssigkeit vom Manganoxyd filtrirt hatte, verdampfte ich das Filtrat zur Trockne und extrahirte den Rückstand mit Alkohol. Es befand sich in demselben ameisensaures Kalium, welches durch die Reaction gegen Silbernitrat sich als solches erwies, daneben konnte in der Lösung Hexamethylenamin durch Bromwasser gefällt werden. Es hatte also Zerstörung eines Teiles Hexamethylenamin ohne Bildung anderer gewinnbarer Produkte stattgefunden.

---

Fasse ich die Resultate meiner Arbeit noch einmal kurz zusammen, so ergiebt sich:

1. Die Molekulargrösse des Hexamethylenamins ist nach der Gefriermethode von Raoult fast unzweifelhaft als $C_6H_{12}N_4$ und nicht als $(C_3H_6N_2)_2$ anzusehen.

2. Mit Edelmetallen und mit Quecksilberoxydsalz giebt Hexamethylenamin Doppelverbindungen und zwar: Nach Pratesi addiren sich 3 Moleküle Silbernitrat an 2 Moleküle Hexamethylenamin, das zweiwertige Quecksilberoxydsalz addirt sich mit 3 Molekülen an 4 Moleküle Hexamethylenamin, das dreiwertige Gold tritt mit 1 Molekül an 1 Molekül der Base. Die übrigen mit Hexamethylenamin von mir erhaltenen Metallsalz-Niederschläge sind durch Hexamethylenamin gefällte basische Salze.

Dieses Verhalten des Hexamethylenamins ist sehr ähnlich dem der Amine, welche niedere Alkoholradikale enthalten, dieselben liefern gleichfalls mit Platinchlorid

und Chlorgold Doppelsalze und fällen ferner viele Metalle als basische Salze.

3. In richtiger Mischung bilden Salpetersäure, Phosphorsäure und Weinsäure Salze mit dem Hexamethylenamin.

4. Mit ein- und mehrwertigen nicht alkylsubstituirten Phenolen, mit Eugenol und Pikrinsäure bildet Hexamethylenamin schöne krystallinische Doppelverbindungen.

5. Durch Oxydation mit übermangansaurem Kali wird Zersetzung zu Ameisensäure und Ammoniak hervorgebracht.